

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): MACHIGUCHI, Kazuhiro et al.

Application No.:

Group:

Filed: June 29, 2001

Examiner:

For: A COLOR FILTER ARRAY HAVING A YELLOW FILTER LAYER



LETTER

Assistant Commissioner for Patents
Box Patent Application
Washington, D.C. 20231

June 29, 2001
2185-0547P-SP

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55(a), the applicant hereby claims the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2000-198914	06/30/00

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37 C.F.R. 1.16 or under 37 C.F.R. 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By: 

JOHN W. BAILEY
Reg. No. 32,881
P. O. Box 747

Falls Church, Virginia 22040-0747

Attachment
(703) 205-8000
/sl

June 29, 2000

BSKB, LLP

日本国特許庁 (103) 205-80008

JAPAN PATENT OFFICE

2185-0547P

10f1



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 6月30日

出願番号

Application Number:

特願2000-198914

出願人

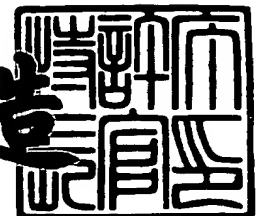
Applicant(s):

住友化学工業株式会社
ソニー株式会社

2001年 5月31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3050886

【書類名】 特許願

【整理番号】 P151534

【提出日】 平成12年 6月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G02B 5/20

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 町口 和宏

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 植田 裕治

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

【氏名】 円道 博毅

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

【氏名】 内田 好則

【発明者】

【住所又は居所】 鹿児島県国分市野口北5番1号 ソニー国分株式会社内

【氏名】 狭山 征博

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3404

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 黄色フィルタ層を有する色フィルタアレイおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基体上に黄色フィルタ層を有してなり、該黄色フィルタ層は波長 4 0 0 ~ 5 0 0 n m に吸収極大を有するピリドンアゾ系色素を含有し透過率が波長 4 5 0 n m で 5 % 以下であり波長 5 3 5 n m で 8 0 % 以上であり波長 6 5 0 n m で 9 0 % 以上であることを特徴とする色フィルタアレイ。

【請求項 2】

色素を含有する感光性樹脂組成物をパターンニングして黄色フィルタ層を形成する工程を有し、感光性樹脂組成物が波長 4 0 0 ~ 5 0 0 n m に吸収極大を有するピリドンアゾ系色素を含有し、パターンニング後の黄色フィルタ層の透過率が透過率が波長 4 5 0 n m で 5 % 以下であり波長 5 3 5 n m で 8 0 % 以上であり波長 6 5 0 n m で 9 0 % 以上であることを特徴とする色フィルタアレイの製造方法。

【請求項 3】

色素として波長 4 0 0 ~ 5 0 0 n m に吸収極大を有するピリドンアゾ系色素を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項 4】

感光剤およびアルカリ可溶性樹脂を含有し、色素、感光剤およびアルカリ可溶性樹脂の合計量 1 0 0 重量部に対する色素の含有量が 1 0 ~ 5 0 重量部であり、感光剤の含有量が 1 0 ~ 5 0 重量部であり、アルカリ可溶性樹脂の含有量が 3 ~ 5 0 重量部である請求項 3 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 5】

硬化剤を含有しその含有量が色素、感光剤およびアルカリ可溶性樹脂の合計量 1 0 0 重量部に対して 3 5 重量部以下である請求項 4 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 6】

光酸発生剤、硬化剤およびアルカリ可溶性樹脂を含有し、色素、光酸発生剤、

硬化剤およびアルカリ可溶性樹脂の合計量 1 0 0 重量部に対する色素の含有量が 1 5 ～ 4 0 重量部であり、光酸発生剤の含有量が 0 . 3 ～ 5 重量部であり、硬化剤の使用量が 1 0 ～ 2 5 重量部であり、アルカリ可溶性樹脂の含有量が 2 0 ～ 7 5 重量部である請求項 3 に記載の感光性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体撮像素子や液晶表示素子をカラー化するために用いられる色フィルタアレイおよびその製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

固体撮像素子や液晶表示素子をカラー化するために素子上に形成される色フィルタアレイとして、基体（1）上の同一平面に隣接して形成された黄色フィルタ層（Y）、マゼンタ色フィルタ層（M）およびシアン色フィルタ層（C）からなる色フィルタアレイ（2）が知られている（図 1）。かかる色フィルタアレイ（2）において各フィルタ層（Y、M、C）は帯状のパターン（図 2）や、格子状（モザイク状）のパターン（図 3）で形成されている。

【 0 0 0 3 】

かかる色フィルタアレイの製造方法としては種々の方法が提案されている。中でも色素を含有する感光性樹脂組成物を露光し、現像することによってパターンニングする工程を所要の回数だけ繰返しおこなう、いわゆるカラーレジスト法は、広く実用化されている方法である。

【 0 0 0 4 】

カラーレジスト法に用いられる感光性樹脂組成物としては、色素として顔料を用いたものが広く普及している。しかし、顔料は粒状であり、現像液に溶解しないために現像残渣が生じるという問題があり、微細なパターンの形成には不向きであった。

【 0 0 0 5 】

微細なパターンの色フィルタアレイを得ることができる感光性樹脂組成物とし

て、色素として染料を用いた感光性樹脂組成物も知られている。例えば特開平6-75375号公報には染料を含有するネガ型感光性樹脂組成物が記載されており、特公平7-111485号公報にはポジ型感光性樹脂組成物に用いられる溶剤に可溶性染料を乾燥重量比で10～50%含有するポジ型感光性樹脂組成物が記載されている。

【0006】

ところで、かかる感光性樹脂組成物に用いられる色素には、色フィルタアレイを製造するために以下の2つの性能が求められている。

- (1) 露光光に対する良好な透過性、即ちパターンを作成するときに用いる露光光に対する透過率が高く、短時間で露光してパターンを形成し得ること
- (2) 良好な耐光性、即ち通常の使用状態で染料の褪色による所謂焼付を起こさないこと

【0007】

しかしながら、従来の感光性樹脂組成物に用いられている染料には、上記の2つの性能を全て満足するものはなかった。

具体的に前述の特公平7-111485号公報に記載の色フィルタについて説明すれば、同公報には黄色フィルタ層に含有される色素としてシー・アイ・ソルベント・イエロー88（ピラゾロンアゾ系色素）が記載されている。しかし、この染料はi線、g線などの可視光線ないし近紫外線の吸収が大きいため露光に長時間を要する。実際、同公報によれば、該感光性樹脂組成物を用いて黄色フィルタ層を形成するために要した露光時間は20秒である。

【0008】

かかる問題を解決するには、可視光線ないし近紫外線の吸収の小さい色素を用いればよいが、従来の感光性樹脂組成物に用いられているこのような色素では一般に耐光性が十分満足できるものであるとは言えず、また、感光性樹脂組成物に対する溶解度が小さくて高濃度で含有させることも困難であり、実用的な黄色フィルタ層を有する色フィルタアレイを製造することは困難であった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明者らは、露光光に対する良好な透過性を備えて短時間で形成し得ると共に、良好な耐光性を備えた感光性樹脂組成物を開発するべく鋭意検討した結果、特定の色素を用いることにより、短い露光時間で形成し得、しかも良好な耐光性を備えた黄色フィルタ層を得ることができることを見出し本発明に至った。

【0010】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、基体上に黄色フィルタ層を有してなり、該黄色フィルタ層は波長400～500nmに吸収極大を有するピリドンアゾ系色素（以下、「色素（I）」と称する。）を含有し透過率が波長450nmで5%以下であり波長535nmで80%以上であり波長650nmで90%以上であることを特徴とする色フィルタアレイを提供するものである。

【0011】

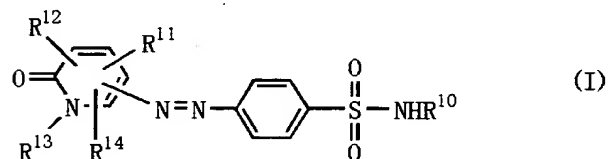
【発明の実施の形態】

本発明の色フィルターにおいて基体としては、例えばシリコンウエハー、透明な無機ガラス板などが挙げられる。シリコンウエハーは電荷結合素子が形成されていてよい。

【0012】

本発明の色フィルタアレイはかかる基体の上に黄色フィルタ層を有している。

本発明の感光性樹脂組成物は、波長400～500nmに吸収極大を有する色素（I）を含有するが、ここで色素（I）としては、例えば一般式（I）



〔式中、 R^{10} は炭素数2～10のアルキル基を示し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{14} はそれぞれ独立に水素原子、メチル基、ヒドロキシル基またはシアノ基を示し、 R^{13} は炭素数1～4のアルキル基を示す。〕

で示される化合物が挙げられる。かかる色素（I）を含有することにより、波長450nmで5%以下であり波長535nmで80%以上であり波長650nm

で 9 0 % 以上である黄色フィルタ層とすることができる。

【 0 0 1 3 】

一般式 (I) で示される化合物において、置換基 R^{10} で示される炭素数 2 ~ 1 0 のアルキル基としてはエチル基、プロピル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基、2-エチルヘキシル基、1, 3-ジメチルブチル基、1-メチルブチル基、1, 5-ジメチルヘキシル基、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基などが、 R^{13} で示される炭素数 1 ~ 4 のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などがそれぞれ例示される。

【 0 0 1 4 】

色素 (I) は一般式 (I) で示される化合物を単独で用いてもよいし、2 種以上を組合わせて用いてもよい。

かかる色素 (I) としては、例えばシー・アイ・ソルベント・イエロー 1 6 2 (C.I. Solvent Yellow 162) などが挙げられる。かかる色素 (I) は、通常 *i* 線、*g* 線の吸収が少なく、波長 4 0 0 ~ 5 0 0 nm に吸収極大を有する染料である。

【 0 0 1 5 】

本発明の色フィルタアレイの黄色フィルタ層は、調色、即ち分光特性の調整などを目的として他の色素を含有していてもよい。他の色素は 1 種類でもよいし 2 種類以上を組合わせて用いてもよい。

本発明の色フィルタアレイの黄色フィルタ層の波長 4 5 0 nm で 5 % 以下であり波長 5 3 5 nm で 8 0 % 以上であり波長 6 5 0 nm で 9 0 % 以上である。

【 0 0 1 6 】

本発明の色フィルタアレイは、通常のカラレジスト法により製造することができ、例えば色素を含有する感光性樹脂組成物をパターンニングして黄色フィルタ層を形成する工程を有する製造方法により製造することができる。ここで、感光性樹脂組成物は色素 (I) を含有する。

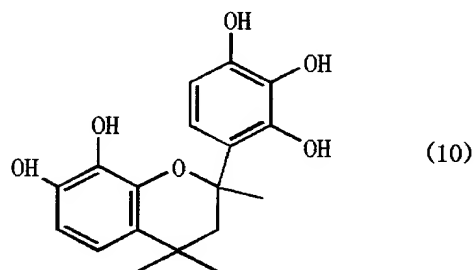
【 0 0 1 7 】

感光性樹脂組成物は、ポジ型感光性樹脂組成物であってもよいし、ネガ型感光性樹脂組成物であってもよい。

感光性樹脂組成物がポジ型感光性樹脂組成物である場合、該組成物は、例えば上記色素並びに感光剤およびアルカリ可溶性樹脂を含有する。

【 0 0 1 8 】

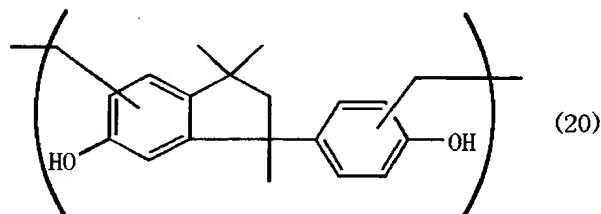
感光剤としては、通常の感光性樹脂組成物に用いられると同様の感光剤を用いることができ、例えばフェノール化合物と α -ナフトキノンジアジドスルホン酸化合物とのエステルなどを用いることができる。フェノール化合物としては化学式 (10)



で示される化合物などが、 α -ナフトキノンジアジドスルホン酸化合物としては α -ナフトキシノンジアジド-5-スルホン酸、 α -ナフトキシノンジアジド-4-スルホン酸などがそれぞれ例示される。

【 0 0 1 9 】

アルカリ可溶性樹脂とは、アルカリ性の現像液に溶解し得る樹脂であり、通常の感光性樹脂組成物に用いられると同様のアルカリ可溶性樹脂を用いることができる。かかるアルカリ可溶性樹脂としては、例えば p -クレゾールのノボラック樹脂、 p -クレゾールと m -クレゾールとのノボラック樹脂、一般式 (20)



で示される構造を有するノボラック樹脂などのノボラック樹脂、ポリビニルフェノール、スチレンとビニルフェノールとの共重合体などが挙げられる。アルカリ可溶性樹脂としては、ノボラック樹脂が好ましく用いられる。

【 0 0 2 0 】

かかる感光性樹脂組成物における色素、感光剤およびアルカリ可溶性樹脂の含

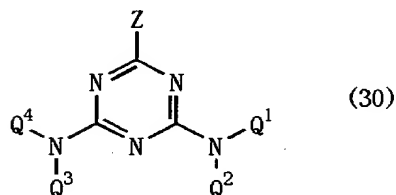
有量は、色素、感光剤およびアルカリ可溶性樹脂の合計量100重量部に対する色素の含有量が通常10～50重量部であり、感光剤の含有量が通常10～50重量部であり、アルカリ可溶性樹脂の含有量が通常3～50重量部である。

【0021】

ポジ型感光性樹脂組成物は、硬化剤を含有していてもよい。硬化剤を含有することにより、感光性樹脂組成物を用いて形成されたパターンの機械的強度を高めることができる。

【0022】

硬化剤としては通常、加熱されることにより硬化させる加熱硬化剤が用いられる。加熱硬化剤としては、一般式(30)



〔式中、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～4のヒドロキシアルキル基または炭素数1～4のアルコキシル基で置換された炭素数1～4のアルキル基を示し、Zはフェニル基または一般式(31)



(式中、 Q^5 、 Q^6 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～4のヒドロキシアルキル基、炭素数1～4のアルコキシル基で置換された炭素数1～4のアルキル基を示す。)

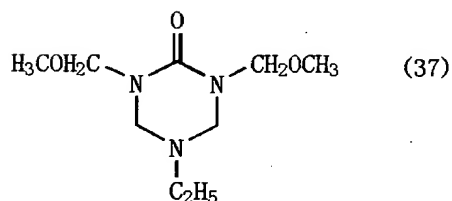
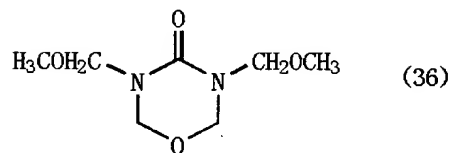
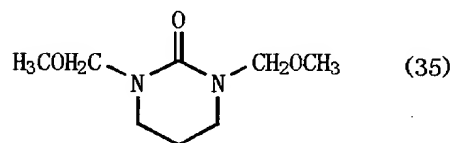
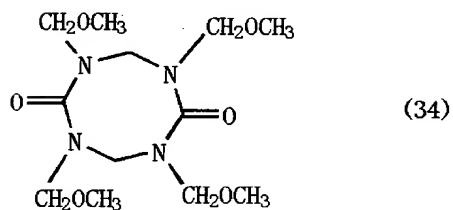
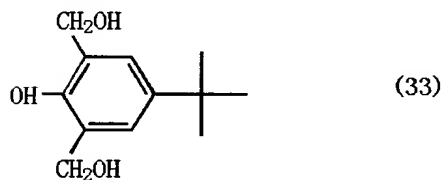
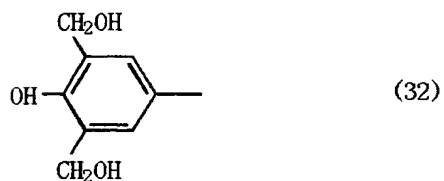
で示される置換基を示す。ただし、 $Q^1 \sim Q^6$ のうちの少なくとも1つは炭素数1～4のヒドロキシアルキル基または炭素数1～4のアルコキシル基で置換された炭素数1～4のアルキル基である。]

で示される化合物が例示される。かかる化合物において炭素数1～4のヒドロキシアルキル基としてはヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基などが、炭素数1～4のアルコキシル基で置換された炭素数1～4のアルキル基としてはメトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシブチル基がそれぞれ例示される。

かかる一般式(30)で示される化合物としてはヘキサメトキシメチルメラミンなどが挙げられる。

【0023】

また、ポジ型感光性樹脂組成物に用いられる硬化剤としては、以下の化学式(32)～(37)



で示される化合物も挙げられる。

硬化剤を用いる場合、その含有量は感光剤およびアルカリ可溶性樹脂の合計量100重量部に対して通常10重量部以上35重量部以下である。

【0024】

ポジ型感光性樹脂組成物は通常、溶剤によって希釈されて用いられる。

溶剤は、用いる色素（I）、感光剤、アルカリ可溶性樹脂および硬化剤の溶解度に応じて適宜選択されて用いられるが、例えばメチルセルソルブ、エチルセルソルブ、メチルセルソルブアセテート、エチルセルソルブアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、N-メチルピロリドン、γ-ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、N, N'-ジメチルホルムアミド、シクロヘキサン、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸エチル、ピルビン酸エチル、乳酸エチルなどを用いることができる。これらの溶剤はそれぞれ単独または2種以上を混合して用いられる。

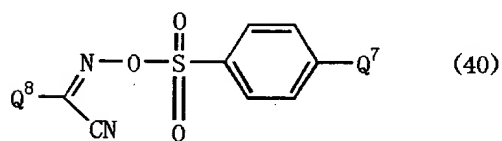
溶剤の使用量は色素、感光剤、アルカリ可溶性樹脂および硬化剤の合計量100重量部に対して通常は180～400重量部程度である。

【0025】

感光性樹脂組成物がネガ型感光性樹脂組成物である場合、該組成物は、例えば上記色素並びに光酸発生剤、硬化剤およびアルカリ可溶性樹脂を含有する。

【0026】

光酸発生剤としては通常のネガ型感光性樹脂組成物に用いられると同様の光酸発生剤を用いることができ、一般式（40）



（式中、 Q^7 は炭素数1～3のアルキル基を示し、 Q^8 は炭素数1～3のアルキル基で置換されたフェニル基または炭素数1～3のアルコキシル基で置換されたフェニル基を示す。）

で示される化合物などが例示される。

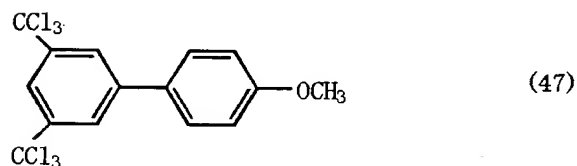
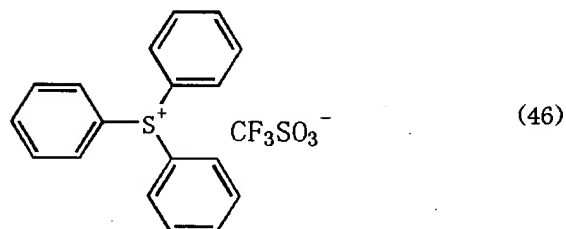
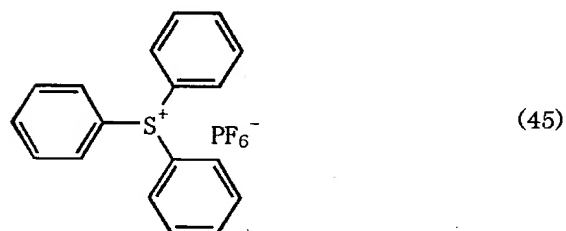
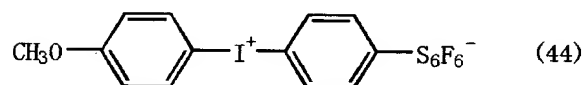
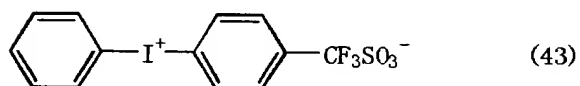
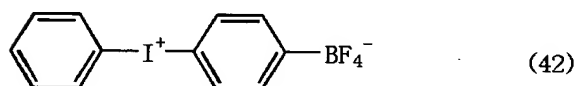
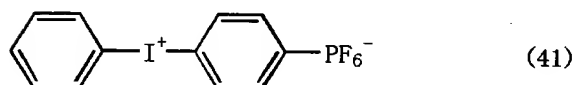
【0027】

Q^7 として示される炭素数1～3のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基などが例示される。 Q^8 として示される炭素数1～3のアルキル基で

置換されたフェニル基としては *o*-イソプロピルフェニル基などが、炭素数 1～3 のアルコキシル基で置換されたフェニル基としては *p*-メトキシフェニル基、*p*-エトキシフェニル基、*p*-プロポキシフェニル基などがそれぞれ例示される。

【0028】

また、光酸発生剤として、化学式 (41) ～ (47)



で示される化合物を用いることもできる。

【0029】

硬化剤としては通常のネガ型感光性樹脂組成物に用いられると同様に、加熱さ

ることにより硬化させる加熱硬化剤が用いられ、感光性樹脂組成物がポジ型感光性樹脂組成物である場合に例示したと同様の加熱硬化剤を用いることができる。

【 0 0 3 0 】

アルカリ可溶性樹脂としては、通常のネガ型感光性樹脂組成物に用いられると同様に、ポジ型感光性樹脂組成物である場合に例示したと同様のアルカリ可溶性樹脂を用いることができる。

【 0 0 3 1 】

かかるネガ型感光性樹脂組成物における色素、光酸発生剤、硬化剤およびアルカリ可溶性樹脂の含有量は、色素、光酸発生剤、硬化剤およびアルカリ可溶性樹脂の合計量 1 0 0 重量部に対する色素の含有量が通常 1 5 ～ 4 0 重量部程度であり、光酸発生剤の含有量が通常 0 . 3 ～ 5 重量部程度であり、硬化剤の使用量が通常 1 0 ～ 2 5 重量部程度であり、アルカリ可溶性樹脂の含有量が通常 2 0 ～ 7 5 重量部程度である。

【 0 0 3 2 】

ネガ型感光性樹脂組成物は通常、溶剤によって希釈されて用いられる。

溶剤は、用いる色素 (I) 、感光剤、アルカリ可溶性樹脂および硬化剤の溶解度に応じて適宜選択されて用いられ、感光性樹脂組成物がポジ型感光性樹脂組成物である場合において例示したと同様の溶剤を用いることができる。溶剤の使用量は、色素、光酸発生剤、硬化剤およびアルカリ可溶性樹脂の合計量 1 0 0 重量部に対して通常は 1 8 0 ～ 4 0 0 重量部程度である。

【 0 0 3 3 】

かかる感光性樹脂組成物は、色素として色素 (I) を用いているので、長期間保管しても析出物が殆ど発生せず、そのため基材に塗布してもムラが殆ど生じないので、例えば厚みが 0 . 5 ～ 2 μ m 程度で一辺の長さが 2 ～ 2 0 μ m 程度のパターンのフィルタ層を有する色フィルタアレイを得ることができる。

【 0 0 3 4 】

パターンニングするには、例えば基体上に上記感光性樹脂組成物からなる被膜を設け、該被膜を露光してのち現像すればよい。

基体の上に被膜を設けるには、感光性樹脂組成物を希釈した溶液を基体上に塗

布すればよい。塗布は通常、スピンコート法により行われる。塗布後、例えば 80～130℃程度に加熱して溶剤を揮発させれば、感光性樹脂組成物からなる被膜を得ることができる。

【 0 0 3 5 】

次いで、この被膜を露光する。露光には目的とするパターンに応じたパターンからなるマスクパターンが用いられ、該マスクパターンを介して光線を照射すればよい。露光に用いられる光線としては、例えば g 線、i 線などを用いることができ、g 線ステッパー、i 線ステッパーなどの露光機を用いて露光すればよい。用いた感光性樹脂組成物がネガ型感光性樹脂組成物である場合には、露光後に加熱する。また、用いた感光性樹脂組成物がポジ型感光性樹脂組成物である場合には、露光後に加熱してもよいし、加熱しなくともよい。加熱する場合の加熱温度は、例えば 80～150℃である。

【 0 0 3 6 】

露光してのち現像する。現像は通常の感光性樹脂組成物を用いたと同様に、被膜が設けられた基体を現像液に浸漬すればよい。現像液としては、通常の感光性樹脂組成物を用いてパターンを形成する場合と同様の現像液を用いることができる。現像液から基体を引き上げ、次いで水洗して現像液を除去することにより、目的とするパターンで黄色フィルタ層が形成された色フィルタアレイを得ることができる。

【 0 0 3 7 】

感光性樹脂組成物がポジ型感光性樹脂組成物である場合には、次いで紫外線を照射してもよい。紫外線を照射することにより、残存する感光剤を分解することができる。また、加熱硬化剤を含有する場合には、水洗後加熱する。加熱により、形成された黄色フィルタ層の機械的強度を向上することができる。加熱温度は通常 160℃以上 220℃以下程度であり、通常は色素の分解温度以下である。

【 0 0 3 8 】

感光性樹脂組成物がネガ型感光性樹脂組成物である場合には、水洗後加熱してもよい。加熱することにより形成された黄色フィルタ層の機械的強度を向上することができる。加熱温度は通常 160℃以上 220℃以下程度であり、通常は色

素の分解温度以下である。

【0039】

かくして、目的とするパターンで黄色フィルタ層が形成されるが、かかるパターンニング後の黄色フィルタ層の透過率は波長450nmで5%以下であり、波長535nmで80%以上であることが好ましい。

【0040】

他の色のフィルタ層、即ちマゼンタ色フィルタ層、シアン色フィルタ層は黄色フィルタ層が形成された後の基体の同一平面上に通常と同様の方法で形成すればよい。感光性樹脂組成物がポジ型感光性樹脂組成物である場合には、感光性樹脂組成物として硬化剤を含有するものを用い、現像後に加熱することは、形成された黄色フィルタ層の強度を向上するので好ましい。また、他の色のフィルタ層を予め基体上に形成しておいてから、黄色フィルタ層を形成してもよい。

【0041】

かくして基体上の同一平面に互いに隣接して形成された黄色フィルタ層、マゼンタ色フィルタ層およびシアン色フィルタ層からなる色フィルタアレイを得ることができる。

【0042】

かかる色フィルタアレイは、固体撮像素子、液晶表示素子などをカラー化することができ、例えばこの色フィルタアレイが電荷結合素子の前面側に配置される固体撮像素子によれば、色再現性に優れたカラー画像を得ることができる。

【0043】

【発明の効果】

本発明の色フィルタアレイは分光特性に優れ、また耐光性にも優れた黄色フィルタ層を有している。また、色素として染料を用いているので、異物が少なく均質な厚みの黄色フィルタ層を容易に得ることができる。そして、この色フィルタアレイは、液晶表示素子や、電荷結合素子を用いた固体撮像素子に好適に用いることができる。

【0044】

【実施例】

以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

【 0 0 4 5 】

実施例 1

色素 (I) としてシー・アイ・ソルベント・イエロー 1 6 2 (3 6 重量部)、感光剤として化学式 (1 0) で示されるフェノール化合物と α -ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸とのエステル (2 7 重量部)、アルカリ可溶性樹脂として p-クレゾールのノボラック樹脂 (ポリスチレン換算の分子量は 6 0 0 0 (1 8 重量部))、硬化剤としてヘキサメトキシメチルメラミン (2 0 重量部) および溶剤として乳酸エチル (4 0 0 重量部) を混合したのち、孔径 0. 1 μ m のメンブランフィルターで濾過してポジ型感光性樹脂組成物を得た。

【 0 0 4 6 】

このポジ型感光性樹脂組成物を基体 (シリコンウエハー) 上にスピンコート法により塗布し、1 0 0 $^{\circ}$ C で 1 分間加熱し乳酸エチルを揮発させて被膜を形成した。次いで露光機 [「N i k o n N S R i 7 A」 (ニコン (株) 製)] を用いてマスクパターンを介して i 線を照射して露光したのち、現像液 [「S O P D」 (住友化学工業 (株) 製)、2 3 $^{\circ}$ C] に 1 分間浸漬して現像した。現像後、水洗し、乾燥後、紫外線を照射し、1 8 0 $^{\circ}$ C に 3 分間加熱して、線幅 1. 0 μ m で厚みが 0. 7 μ m の帯状のパターンで形成された黄色フィルタ層を有する色フィルタアレイを得た (図 4)。

【 0 0 4 7 】

次いで、マスクパターンを代える以外は上記と同様に操作して、線幅が 2. 0 μ m で厚みが 0. 7 μ m のモザイク状のパターンで形成された黄色フィルタ層を有する色フィルタアレイを得た (図 5)。

次いで、基体として透明なガラス板を用い露光することなく現像する以外は上記と同様に操作して、全面に亘って厚み 0. 7 μ m で形成された黄色フィルタ層を得た。

【 0 0 4 8 】

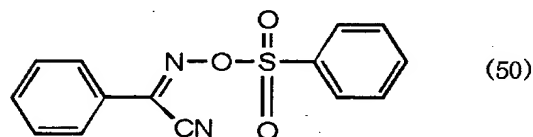
実施例 2

色素 (I) としてシー・アイ・ソルベント・イエロー 162 (18 重量部) および他の色素としてシー・アイ・ソルベント・イエロー 82 (18 重量部) を含む以外は実施例 1 と同様に操作して、線幅 $1.0 \mu\text{m}$ で厚みが $0.7 \mu\text{m}$ の帯状のパターンで形成された黄色フィルタ層を有する色フィルタアレイを得 (図 4)、線幅が $2.0 \mu\text{m}$ で厚みが $1.1 \mu\text{m}$ のモザイク状のパターンで形成された黄色フィルタ層を有する色フィルタアレイを得 (図 5)、全面に亘って厚み $1.1 \mu\text{m}$ で形成された黄色フィルタ層を得た。

【0049】

実施例 3

色素 (I) としてシー・アイ・ソルベント・イエロー 162 (36 重量部)、酸発生剤として化学式 (50)



で示される化合物 (0.5 重量部)、アルカリ可溶性樹脂として p-クレゾールのノボラック樹脂 (ポリスチレン換算の分子量は 500 (44 重量部))、硬化剤としてヘキサメトキシメチルメラミン (20 重量部) および溶剤として乳酸エチル (400 重量部) を混合したのち、孔径 $0.1 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターで濾過してネガ型感光性樹脂組成物を得た。

【0050】

このネガ型感光性樹脂組成物を基体 (シリコンウエハー) 上にスピンコート法により塗布し、 100°C で 1 分間加熱し乳酸エチルを揮発させて被膜を形成した。次いで露光機 [「Nikon NSR i7A」 (ニコン (株) 製)] を用いてマスクパターンを介して i 線を照射して露光したのち、 120°C で 1 分間加熱し、次いで現像液 [「SOPD」 (住友化学工業 (株) 製)、 23°C] に 1 分間浸漬して現像した。現像後、水洗し、乾燥後、 180°C に 3 分間加熱して、線幅 $1.0 \mu\text{m}$ で厚みが $0.7 \mu\text{m}$ の帯状のパターンで形成された黄色フィルタ層を得た。

【0051】

次いで、マスクパターンを代える以外は上記と同様に操作して、線幅が2.0 μm で厚みが0.7 μm のモザイク状のパターンで形成された黄色フィルタ層を有する色フィルタアレイを得た。

【0052】

次いで、基体として透明なガラス板を用い、マスクパターンを用いることなく露光する以外は実施例1と同様に操作して、全面に亘って厚み0.7 μm で形成された黄色フィルタ層を有する色フィルタアレイを得た。

【0053】

実施例4

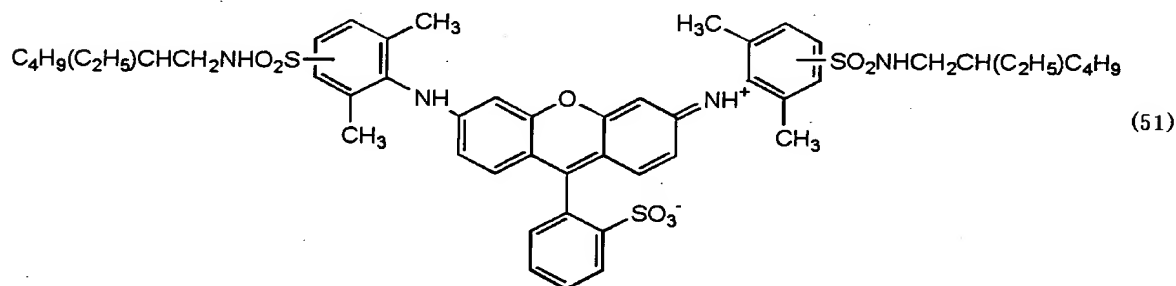
以下の組成のマゼンタフィルタ層形成用感光性樹脂組成物、シアンフィルタ層形成用感光性樹脂組成物および青色フィルタ層形成用感光性樹脂組成物をそれぞれ調整した。

【0054】

(マゼンタフィルタ層形成用感光性樹脂組成物)

ノボラック樹脂	36重量部
o-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル	30重量部
ヘキサメトキシメチルメラミン	17重量部
乳酸エチル	280重量部
N, N'-ジメチルホルムアミド	120重量部
化学式(51)で示される化合物	18重量部

【0055】



【0056】

(シアン色フィルタ層形成用感光性樹脂組成物)

ノボラック樹脂	19重量部
---------	-------

o-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル	4 3 重量部
ヘキサメトキシメチルメラミン	1 6 重量部
乳酸エチル	2 1 0 重量部
N, N'-ジメチルホルムアミド	9 0 重量部
シー・アイ・ソルベント ブルー 6 7	2 3 重量部

【 0 0 5 7 】

(黄色フィルタ層形成用感光性樹脂組成物)

ノボラック樹脂	1 8 重量部
o-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル	2 7 重量部
ヘキサメトキシメチルメラミン	2 0 重量部
乳酸エチル	2 8 0 重量部
N, N'-ジメチルホルムアミド	1 2 0 重量部
シー・アイ・ソルベント イエロー 1 6 2 (色素 (I))	1 8 重量部
シー・アイ・ソルベント イエロー 8 2	1 8 重量部

【 0 0 5 8 】

上記で調整した黄色フィルタ形成様感光性樹脂組成物を電荷結合素子が形成されたシリコンウエハー上にスピンコートして塗布したのち、100℃のバークプレート上で溶剤を揮発させた。

【 0 0 5 9 】

次いで、i線ステッパ露光機〔「N i k o n N S R 2 2 0 5 i 1 2 D」(ニコン(株)製)〕でレチクルを介して波長365nmの紫外線光(600mJ/cm²)を照射した。次いで、現像液(1000cm³あたりテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドを3g含有する水溶液)で露光部分を現像、除去した後、純水で水洗した。次いで、低圧水銀灯を用いて紫外線(3000mJ/cm²)を前面に亘って照射し、180℃のバークプレート上で10分間加熱して黄色フィルタ層を形成した。

【 0 0 6 0 】

次いで、上記で黄色フィルタ層形成用感光性樹脂組成物に代えて、上記で調整したマゼンタ色フィルタ層形成用の感光性樹脂組成物を用いる以外は上記と同様

に操作して、マゼンタフィルタ層を形成した。

【 0 0 6 1 】

次いで、上記で調整した緑色フィルタ層形成用の感光性樹脂組成物を用いる以外は上記と同様に操作して、シアンフィルタ層を形成し、色フィルタアレイを得た。

【 0 0 6 2 】

この色フィルタアレイの上に通常の方法でマイクロレンズを形成して、固体撮像素子を得た。この固体撮像素子の色フィルタアレイにおける黄色フィルタ層の厚みは $0.7 \mu\text{m}$ であった。この固体撮像素子の色フィルタアレイは、良好な分光特性を示していた。

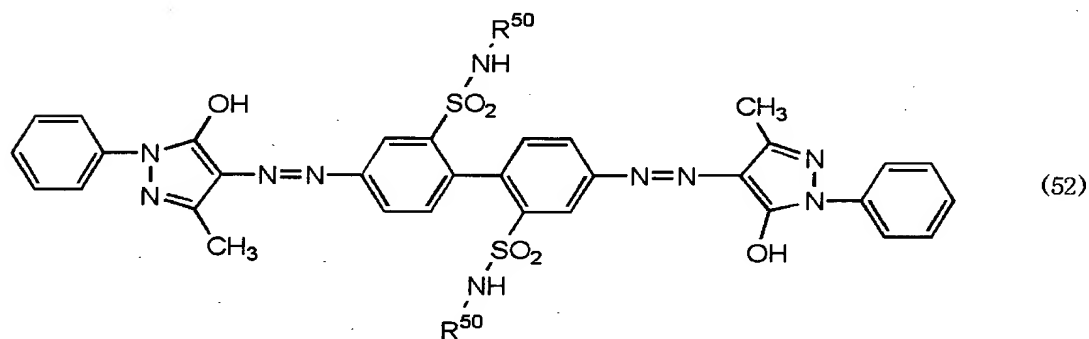
【 0 0 6 3 】

石英ウエハー上に上記と同様にして全面に互って黄色フィルタ層（厚み $0.7 \mu\text{m}$ ）を形成した。

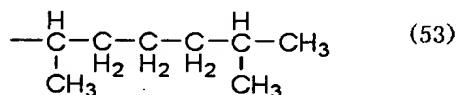
【 0 0 6 4 】

比較例 1

シー・アイ・ソルベント・イエロー 162 に代えて、化学式 (52)

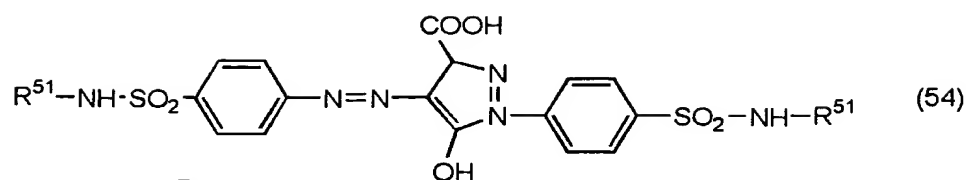


(式中、 R^{50} は化学式 (53))

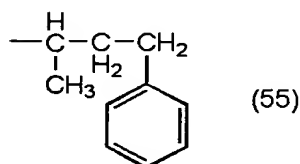


で示される置換基を示す。)

で示される化合物 (20 重量部)、化学式 (54)

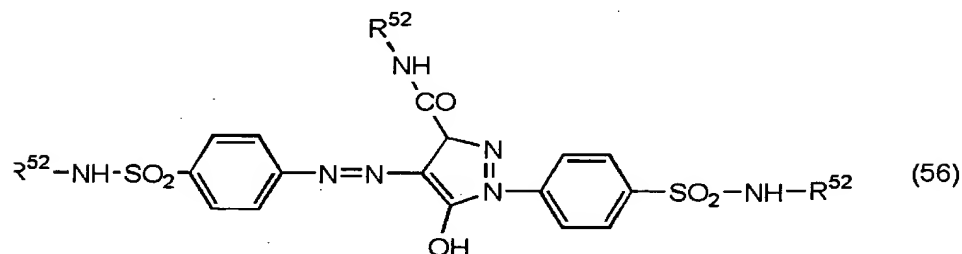


(式中、 R^{51} は化学式(55))



で示される置換基を示す。)

で示される化合物(10重量部)および化学式(56)



(式中、 R^{52} は化学式(55)で示される置換基を示す。)

で示される化合物(6重量部)を用いる以外は実施例1と同様に操作してポジ型感光性樹脂組成物を得、線幅 $1.0\mu\text{m}$ で厚みが $1.1\mu\text{m}$ の帯状のパターンで形成された黄色フィルタ層を有する色フィルタアレイを得、線幅が $2.0\mu\text{m}$ で厚みが $1.1\mu\text{m}$ のモザイク状のパターンで形成された黄色フィルタ層を有する色フィルタアレイを得、全面に互って厚み $1.1\mu\text{m}$ で形成された黄色フィルタ層を得た。

【0065】

評価

(1) 露光時間

上記各実施例および比較例で $1.0\mu\text{m}$ のラインを作成するときに要した露光時間を表1に示す。

(2) 分光特性

上記各実施例および比較例で得た全面に互って形成された黄色フィルタ層を有する色フィルタアレイの 450nm 、 535nm 、 650nm の波長における光

線透過率を測定した。その結果を表 2 に示す。

(3) 耐光性

上記各実施例および比較例で得た全面に互って形成された黄色フィルタ層を有する色フィルタアレイの前方に紫外線カットフィルター〔「COLORED OPTICAL GLASS L38」(ホヤ(株)製)〕を配置して100万ルクス・時間の光を照射した。光源としては、「サンテスターXF-180CPS」(島津製作所(株)製)を用いた。光照射後の色フィルタアレイの波長450nm、535nm、650nmにおける光線透過率を求めた。その結果を表3に示す。

【0066】

【表1】

露光時間 (m s e c)	
実施例 1	4 0 0
実施例 2	6 0 0
実施例 3	2 5 0
比較例 1	2 0 0 0

【0067】

【表 2】

	光線透過率 (%)		
	波長 (nm)	450	535 650
実施例 1		0.2	95 100
実施例 2		0.6	84 98
実施例 3		0.5	95 100
比較例 1		7	93 98

【 0 0 6 8 】

【表 3】

	光線透過率 (%)		
	波長 (nm)	450	535 650
実施例 1		2	98 100
実施例 2		2	87 100
実施例 3		5	98 100
比較例 1		19	94 99

【図面の簡単な説明】

【図 1】

基体上の同一平面上に黄色フィルタ層、マゼンタフィルタ層およびシアンフィルタ層が設けられた色フィルタアレイの断面を示す模式図である。

【図 2】

帯状のパターンで黄色フィルタ層、マゼンタフィルタ層およびシアンフィルタ層が設けられた色フィルタアレイの平面模式図である。

【図 3】

モザイク状のパターンで黄色フィルタ層、マゼンタフィルタ層およびシアンフィルタ層が設けられた色フィルタアレイの平面模式図である。

【図 4】

実施例 1 で得た色フィルタアレイの平面模式図である。

【図 5】

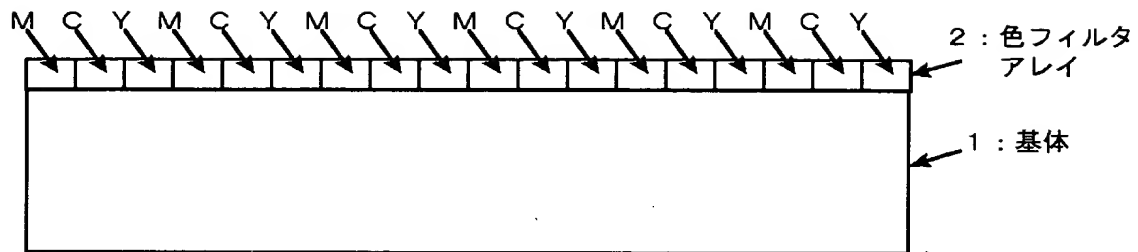
実施例 1 で得た色フィルタアレイの平面模式図である。

【符号の説明】

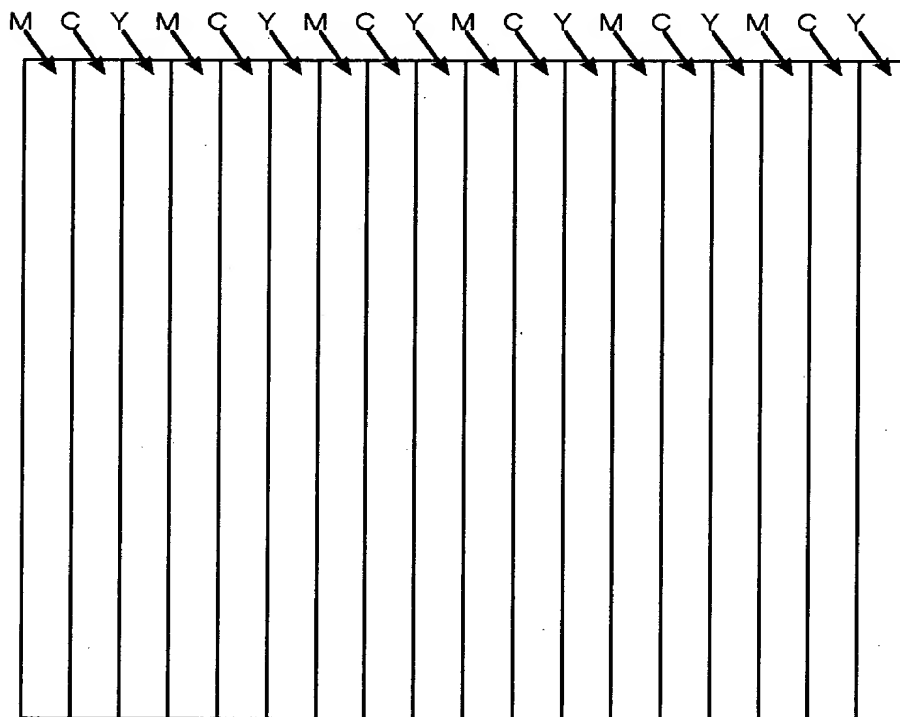
- 1 : 基体
- 2 : 色フィルタアレイ
- Y : 黄色フィルタ層
- M : マゼンタフィルタ層
- C : シアンフィルタ層

【書類名】 図面

【図 1】



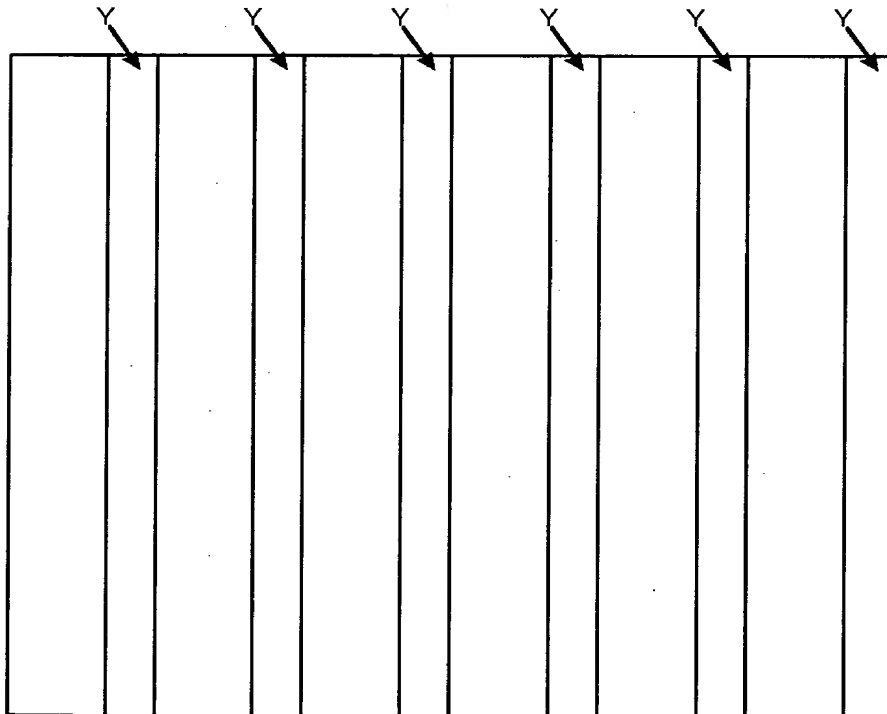
【図 2】



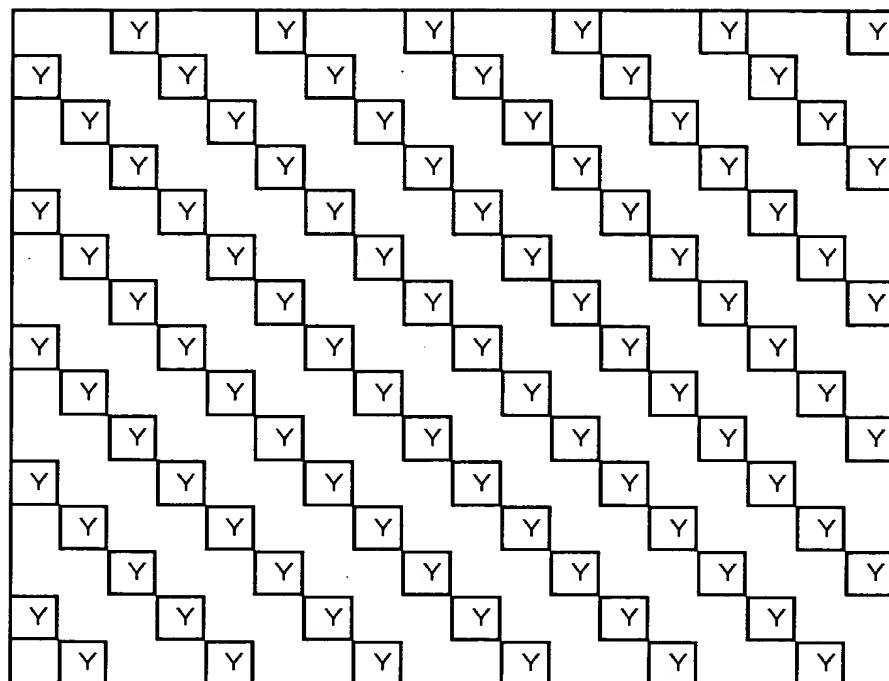
【図 3】

M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y
Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C
C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M
M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y
Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C
C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M
M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y
Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C
C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M
M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y
Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C
C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M
M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y
Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C
C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M
M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y
Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C
C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C	Y	M

【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 露光光に対する良好な透過性を備えて短時間で形成し得ると共に、良好な耐光性を備えた感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 基体上に黄色フィルタ層を有してなり、該黄色フィルタ層は波長400～500nmに吸収極大を有するピリドンアゾ系色素を含有し透過率が波長450nmで5%以下であり波長535nmで80%以上であり波長650nmで90%以上であることを特徴とする色フィルタアレイ。ポジ型またはネガ型感光性樹脂組成物をパターンニングして黄色フィルタ層を形成する工程により形成することができる。この色フィルタアレイは、電荷結合素子の前面側に配置されて固体撮像素子に用いられる。液晶表示素子にも用いられる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名 住友化学工業株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号

氏 名 ソニー株式会社